

明 細 書

紫外線赤外線吸収緑色系ガラス

技術分野

- [0001] 本発明は比較的高い透視性と赤外線・紫外線遮蔽性を有することにより、高居住性が可能な紫外線赤外線吸収緑色系ガラスに関する。

発明の背景

- [0002] 従来、冷房負荷の低減に代表される省エネルギーの観点から、赤外線の影響を極力小さくしようとする社会的な流れがある。このような流れは、地球の温暖化現象や環境問題に関する意識の高まり等から、ますます増大される方向にある。この流れは、ガラス産業にも種々の変化をもたらし、吸収機能や反射機能をガラス自体またはガラス表面に付与することにより、赤外線の影響を小さくするガラスが開発され、赤外線吸収ガラスあるいは赤外線反射ガラスとして商品化されている。
- [0003] 重量%で、66～75%の SiO_2 、12～20%の Na_2O 、7～12%の CaO 、0～5%の MgO 、0～4%の Al_2O_3 、0～3%の K_2O 、0～1%の Fe_2O_3 、及び CeO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 又は MoO_3 の合計0～1.5%からなる組成を有し、少なくとも0.45重量%の全鉄で、その35%以上が FeO として表わされる第一鉄状態にある鉄、及び S として表して0.02重量%より少ない硫黄を有するガラス物品で、少なくとも65%の可視光透過率(400～770nm)及び15%以下の赤外線透過率(800～2100nm)を示す赤外線吸収するタイプのソーダ・石灰・シリカガラスが知られている(特許文献1参照)。
- [0004] また、退色現象に代表される有機材料の紫外線劣化や紫外線照射による皮膚ガンの発生等、紫外線に対してもその影響を極力小さくしようとする社会的な動きがある。このような動きに鑑み、紫外線の吸収機能や反射機能をガラス自体またはガラス表面に付与することにより、紫外線の影響を小さくする商品が検討されている。その代表例として、紫外線吸収ガラスがある。
- [0005] 重量%で、 SiO_2 65～75%、 Al_2O_3 0.1～5%、 Na_2O 10～18%、 K_2O 0～5%、 CaO 5～15%、 MgO 1～6%、 SO_3 0.05～1.0%、 CeO_2 換算したCe分0.2～

1. 5%、 TiO_2 換算したTi分0～1.0%、 CoO 0.001～0.006%、 Fe_2O_3 換算したFe分0.3～1.6%から本質的になる組成を有し、かつ、 Fe_2O_3 換算したFe分のうち5～18重量%が Fe^{2+} である紫外線吸収着色ガラスが知られている(特許文献2参照)。

[0006] この公報の中には、C光源により測定した主波長が488～492nmで色純度が3～4%であること、厚さが3～5mmでA光源により測定した可視光透過率が70%以上、ISOに規定した紫外線透過率が15%以下であることその他、 CoO の含有量が0.001%より少ないと主波長が長くなり過ぎ黄色の色調となり、0.006%より多いと主波長が短くなり過ぎ、いずれも青色を呈するガラスが得られないこと等が記載されている。

[0007] さらに、紫外線による影響と赤外線による影響を同時に小さくしようとする流れに変化し、この流れは地球の温暖化現象や環境問題に関する意識の高まり等から、ますます増大される方向にある。この流れは、従来からある赤外線吸収ガラスや紫外線吸収ガラスに加え、紫外線と赤外線の両方を吸収する、いわゆる紫外線赤外線吸収ガラスが着目されている。

[0008] Fe_2O_3 に換算して0.65～1.25重量%のFe、0.2～1.4重量%の CeO_2 、または0.1～1.36重量%の CeO_2 及び0.02～0.85重量%の TiO_2 とを主要な成分として含み、3～5mmの厚さを有するときに、測色光A可視光(波長400～770nm)透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー(波長300～2130nm)透過率が46%以下であって、紫外線(波長300～400nm)透過率が38%以下となるように、 Fe_2O_3 に対するFeOの重量比を定めた赤外線紫外線吸収ソーダ石灰シリカ緑色ガラスが開示されている(特許文献3参照)。

[0009] この公報の中には、前記Feが0.48～0.92重量%の Fe_2O_3 と0.15～0.33重量%のFeOであること、FeOの重量%が Fe_2O_3 として表された鉄分総量の23～29%の還元パーセントをなすこと、測色光C主波長が498～525nmであって、色純度が2～4%であることその他、65～75重量%の SiO_2 、10～15重量%の Na_2O 、0～4重量%の K_2O 、1～5重量%の MgO 、5～15重量%の CaO 、0～3重量%の Al_2O_3 を含むこと等が記載されている。

[0010] また、酸化物換算で、65～75重量%の SiO_2 、0.1～5重量%の Al_2O_3 、10～18重量%の Na_2O 、0～5重量%の K_2O 、5～15重量%の CaO 、1～6重量%の MgO

、0.1～3 重量%の CeO_2 、0.5～1.2重量%の Fe_2O_3 、0.05～1.0重量%の SO_3 、0～1.0重量%の TiO_2 から本質的になり、かつ Fe_2O_3 として表わされた全鉄分含有量のうち、重量で20～40%が酸化第一鉄(FeO)である赤外線・紫外線吸収ガラスが開示されている(特許文献4参照)。

[0011] この公報には、上述の組成範囲のガラスに着色剤として、 NiO 、 CoO 、 MnO 、 V_2O_5 、 MoO_3 等を1種類または2種類以上の合計量が0～1.5 重量%の範囲で添加しても良いこと、更に紫外線による色調の劣化やアンバーの発色を防止するため、必要に応じて ZnO を0～3重量%添加しても良いこと、また実施例では5mm厚さにおいて可視透過率(380～780nm)が66.1～66.8%、太陽熱透過率(340～1800nm)が37.7～38.4%、主波長が501～503nm(緑色)であること等が記載されている。

[0012] また、重量%で、65～75%の SiO_2 、0～5 %の Al_2O_3 、10～18%の Na_2O 、0～5 %の K_2O 、5～15%の CaO 、0～5%の MgO 、0.1～3%の CeO_2 、0.2～1%の FeO 、0.1～3%の SnO_2 からなる組成で、 NiO 、 CoO 、 MnO 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の着色剤を0～1.5%、 ZnO を0～3%、 SnO_2 を0.1～3%含み、主波長は488～497nmである紫外線赤外線吸収ガラスが開示されている(特許文献5参照)。

[0013] また、本出願人も、重量%で、67～75%の SiO_2 、0.05～5 %の Al_2O_3 、12～16 %の Na_2O 、0.5～3%の K_2O 、7～11%の CaO 、2～4.2%の MgO 、0.05～0.3 %の SO_3 、1.0～2.5%の CeO_2 、0.1～1.0%の TiO_2 、0.0010～0.0400%の MnO 、0.0001～0.0009%の CoO 、0～1%の SnO_2 を含み、さらに70～76%の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 、10～15%の $\text{CaO} + \text{MgO}$ 、13～17%の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ での組成からなる紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを開示している(特許文献6参照)。

[0014] さらに、同じ紫外線赤外線吸収ガラスと言っても、その色調は重要であり、例えば緑色のガラスと青色のガラスでは全く異なる商品と考えられている。例えば、建築されたビルをみても、色の違いを模様とするという極めて特殊な例を除くと、同様の色調から構成され、その色調も厳密に管理されているのが現状である。また、地球の環境問題への関心が従来よりも高まっており、これまでは問題とされなかった原料も制限される場合も出てきた。さらには、種々の材料の特性要求が厳密化され、ある商品群には使

える原料や特性も他の商品には使えないという極めて複雑な状況下となる場合がでてきた。

- [0015] このように、ガラスを取り巻く環境は大きく変化し、その複雑な要求仕様を満足するガラスが十分に開発されているとはいえない状況にある。特に、所定の緑色色調かつセレンを原料としない紫外線赤外線吸収緑色系ガラスの開発が社会的な要求となっている。

特許文献1:特公平5-27578号公報

特許文献2:特開平6-321677号公報

特許文献3:特公平6-88812号公報

特許文献4:特開平4-310539号公報

特許文献5:特開平4-46031号公報

特許文献6:特開平9-208254号公報

発明の概要

- [0016] 本発明の目的は、高性能の赤外線の吸収と紫外線の吸収とを緑色系色調とともにバランス良く実現し、充分透視性を持ち、所期のグリーン系色調を呈するガラスを提供することである。

本発明に依れば、ソーダ石灰シリカ系ガラスにおいて、重量％表示で、全 Fe_2O_3 0.3～0.5%、 CeO_2 0.8～2.0%、 TiO_2 0.8～2.0%、 FeO 0.10～0.25%の着色成分を少なくとも含み、かつ該ガラスが5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV}) が9%以下ならびに350nm波長透過率(T_{350}) が1%以下、550nm波長透過率(T_{550}) が70%以上、1100nm波長透過率(T_{1100}) が25%以下であることを特徴とする紫外線赤外線吸収緑色系ガラス(第1ガラス)が提供される。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]実施例1-1及び比較例1-1の透過率曲線である。

[図2]実施例2-1及び比較例2-1の透過率曲線である。

詳細な説明

- [0018] 本発明によれば、高性能の赤外線の吸収と紫外線の吸収とを緑色系色調とともにバランス良く実現し、充分透視性を持ち、所期のグリーン系色調を呈するガラスを得

ることができる。また、フロート法における実窯の操業条件ならびに製板条件を大幅に変更することなく、品質や歩留を高めて生産性を向上し、安定操業で製造することができる。

[0019] 本発明は、建築用窓ガラスや自動車用窓ガラス等の従来用いられてきた板ガラス分野はもちろん、紫外線や赤外線吸収特性が必要とされる電子材料分野にも利用できるものである。

[0020] 上記の第1ガラスは、 CeO_2 が0.8～1.5%、 TiO_2 が0.8～1.5%という量であって、着色成分として、さらに SnO 0.1～0.7%を少なくとも含む紫外線赤外線吸収緑色系ガラス(第2ガラス)であってもよい。この第2ガラスも、該第2ガラスが5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV}) が9%以下ならびに350nm波長透過率(T_{350}) が1%以下、550nm波長透過率(T_{550}) が70%以上、1100nm波長透過率(T_{1100}) が25%以下であることを特徴とする。言い換えると、第2ガラスは、第1ガラスの1例である。

[0021] 本発明の紫外線赤外線吸収緑色系第1及び第2ガラスを以下に詳述する。各段落の記述が本発明の第1又は第2のガラスのどちらかに限定されていない場合、その記述は第1及び第2のガラスに共通な記述である。

[0022] Fe_2O_3 は、紫外線を吸収し所期の色調を確保する成分として働き、各種光学特性を安定して得るために必要である。なお、分析上の関係から鉄分の総和は Fe_2O_3 として表したが、この中には FeO の形で混在するので、全 Fe_2O_3 である。一般的には FeO は赤外線を吸収し、紫外線を吸収し所期の色調を確保する Fe_2O_3 と併せて、 CeO_2 、 TiO_2 等の各着色因子とともに必要である。すなわち、全 Fe_2O_3 が0.3%未満では上述に対する作用が劣り、0.5%を超えると特に可視光線透過率が低下するという問題が発生する。より好ましい全 Fe_2O_3 成分は重量%で0.35～0.45%である。

[0023] 第1のガラスにおいて、 CeO_2 は主に紫外線の吸収作用効果を有するが、その量を重量%で0.8～2.0%としたのは、0.8%未満の場合、紫外線の吸収作用が不十分という問題があるからである。一方、2%を越えると、 CeO_2 による酸化作用が強すぎガラスの色調が黄色みを帯びてくる、又原料費が高くなるといった問題が発生する。より好ましくは、0.9～1.9%、さらに好ましくは1.0～1.8%である。

- [0024] 第2のガラスにおいても、 CeO_2 は主に紫外線の吸収作用効果を有するが、その量を重量%で0.8～1.5%としたのは、0.8%未満の場合、紫外線の吸収作用が不十分という問題があるからである。一方、1.5%を越えると、 CeO_2 による酸化作用が強すぎガラスの色調が黄色みを帯びてくる、又原料費が高くなるといった問題が発生する。より好ましくは、0.9～1.4%、さらに好ましくは1.0～1.3%である。
- [0025] 第1のガラスにおいて、 TiO_2 も CeO_2 と同様、主に紫外線の吸収作用効果を有するが、その量を重量%で0.8～2%としたのは、0.8%未満の場合、紫外線の吸収作用が不足する、他の着色成分との関係でガラスの色調が青くなりすぎるといった問題があるからである。一方、2%を越えると、ガラスの色調が黄色みを帯びてくる、可視光線透過率が低くなりすぎるといった問題が発生する。より好ましくは、0.9～1.9%、さらに好ましくは1.0～1.8%である。
- [0026] 第2のガラスにおいて、 TiO_2 も CeO_2 と同様、主に紫外線の吸収作用効果を有するが、その量を重量%で0.8～1.5%としたのは、0.8%未満の場合、紫外線の吸収作用が不足する、他の着色成分との関係でガラスの色調が青くなりすぎるといった問題があるからである。一方、1.5%を越えると、ガラスの色調が黄色みを帯びてくる、可視光線透過率が低くなりすぎるといった問題が発生する。より好ましくは、0.9～1.4%、さらに好ましくは1.0～1.3%である。
- [0027] 第2のガラスにおいて、 SnO は0.1～0.7%の範囲で添加するのが好ましい。 SnO は、還元作用の効果があり、色調を調整するのに有効である。他の着色因子の含有量を少なくできるし、赤外線吸収性能を上げると同時にガラス色調を調整することができる。しかし、 SnO を0.1%未満では上述の効果が小さくなり、緑色の色調を得ることが極めて難しくなる。一方、0.7%を越えると、還元作用が強くなりすぎアンバーが出やすくなり、ガラスの色調が青みの強い色調となるので、本色調では好ましくない。より好ましくは、0.2～0.5%である。
- [0028] 上述の範囲としたのは、それぞれの成分が紫外線と赤外線の吸収、さらには緑色の色調を得る上で必要であるからであるが、そのバランスは極めて重要であり、上記の範囲内で所望の緑色系紫外線赤外線吸収ガラスを得ることができる。
- [0029] 5mm厚でのISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が9%以下の紫外線赤

外線吸収緑色系ガラスが好ましいのは、9%を越すと、紫外線による各種の劣化問題が発生するからである。ここで、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})とは、297.5～377.5nmの波長域における透過率を表している。ここで、297.5～377.5nmの波長域としたのは、波長約290～320の中波長紫外線(UVB)と約320～400nmの長波長紫外線(UVA)の双方を考慮したためである。

[0030] また、350nm波長透過率(T_{350})が1%以下の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましいのは、いわゆる紫外線劣化と称される影響が大きく、1%を越えると問題が発生するからである。ここで、350nm波長の光を代表させたのは、波長約320～400nmの長波長紫外線(UVA)、例えば人の肌への浸透力が強く、皮膚の真皮内の膠原繊維や弾力繊維等の繊維質に作用してシワやタルミの原因となり、肌中に存在するメラニンに作用してシミやソバカスを悪化させる、いわゆるA紫外線を考慮したためである。

[0031] 5mm厚での550nm波長透過率(T_{550})が70%以上の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましいのは、70%未満であると、ガラスの大きな特徴の一つである透視性能に問題が発生することがあるからである。ここで、550nm波長の光を代表させたのは、緑色での透過率を主に考えるためである。

[0032] 5mm厚での1100nm波長透過率(T_{1100})が25%以下である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましいのは、25%を越すと、例えば冷房負荷が増大し、地球の温暖化現象や環境問題に逆行することになるからである。このため、5mm厚での1100nm波長透過率(T_{1100})が15%以下となる紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好まれる場合もある。

[0033] また、前記ガラスの着色成分以外は、重量%表示で SiO_2 67～75%、 Al_2O_3 0.5～3.0%、 CaO 7.0～11.0%、 MgO 2.0～4.2%、 Na_2O 12～16%、 K_2O 0.5～3.0%、 SO_3 0.05～0.3%から成り、これら成分と前記着色成分の総和が98%以上であって、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 70～76%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 10～15%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 13～17%である上記の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましい。

[0034] SiO_2 成分を重量%で67～75%としたのは、67%未満では表面にヤケ等が発生し

やすく耐候性が下がり実用上の問題が生じてくるものであり、75%を超えると、熔融も難しくなる。

- [0035] Al_2O_3 成分を重量%で0.5～3.0%としたのは、0.5%未満では耐候性が下がって表面にやけ等が発生しやすく実用上の問題が生じてくるためである。一方、3%を超えると失透が生じやすくなるために成形温度範囲が狭くなるので、製造が難しくなる。
- [0036] CaO 成分を重量%で7.0～11.0%としたのは、7.0%未満では融剤として不足気味となるので、熔融温度が高くなることおよび流動温度が低くならないので、製造しにくくなるためである。一方、11%を超えると失透し易くなり、成形作業範囲が狭くなるので、製造が難しくなるためである。
- [0037] MgO 成分を重量%で2.0～4.2%としたのは、2.0%未満では熔融温度が上がり操作範囲を狭めるので製造がしにくくなり、4.2%を超えると熔融性が悪化するためである。
- [0038] Na_2O 成分を重量%で12.0～16.0%としたのは、12.0%未満では熔融性が悪化しかつ易強化性が下がり、成形性が難しくなり、失透も生じ易くなるので、操作範囲が狭まって製造しにくくなるためである。一方、16%を超えると、耐候性が下がり、表面にやけ等の欠陥が発生しやすくなり、結果として実上の問題を発生させる。
- [0039] K_2O 成分を重量%で0.5～3.0%としたのは、0.5%未満では易強化性が下がり、3.0%を超えると耐候性が下がりがかつコストも高くなるものである。
- [0040] SO_3 成分を重量%で0.05～0.3%としたのは、0.05%未満では例えば通常の熔融において脱泡あるいは均質性上不充分となり易い程度にしかできなくなり、0.3%を超えると特にガラスの着色状態に影響を与え、例えば黄色やアンバー色がかかった色調に移行し易くなる等が発現し所期の緑系色調が得られなくなるためであり、好ましくは0.1～0.2%である。
- [0041] 第1のガラスにおいて、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 SO_3 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 の成分の総和を重量百分率で98%以上としたのは、場合によっては添加することもある、例えば、 CoO 、 Cr_2O_3 、 SnO 等の微量成分の総和が2%を超えない量とするためである。

- [0042] 第2のガラスにおいて、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 SO_3 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 の成分の総和を重量％表示で98％以上としたのは、場合によっては添加することもある、例えば、 CoO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の微量成分の総和が2％を超えない量とするためである。
- [0043] さらに、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ を重量百分率で70～76％としたのは、70％未満では耐候性が下がり、76％を超えると易強化性が下がる問題が生じるものであり、好ましくは70～74％程度である。
- [0044] $\text{CaO} + \text{MgO}$ を重量百分率で10～15％としたのは、 CaO および MgO 成分は熔融温度を下げるために用いられるとともに、10％未満では易強化性が下がり、15％を超えると失透しやすくなり製造上難しくなるものであり、好ましくは11.5～15％程度である。
- [0045] $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ を百分率で13～17％としたのは、13％未満では易強化性が下がり、失透も生じやすくなって成形時の作業温度範囲が狭くなり、製造が難しくなるためである。一方、17％を超えると耐候性が下がり実用上の問題を生じるものであるとともにコスト的にも高くなる。
- [0046] また、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.3～0.6、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が0.7～1.3である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましい。 FeO と Fe_2O_3 はその役割が一般的に異なる。主に Fe_2O_3 は紫外線領域に対する影響が大きく、 FeO は赤外線領域に対する影響が大きい。このため、同じ鉄成分ではあるが、その割合を制御することが好ましいことになる。重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が30％未満では、赤外域の吸収が少なく日射透過率が高くなり過ぎるという問題が発生する。一方、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.6を越えると、日射透過率は低くなるがガラスの色調が青くなり過ぎるという問題が発生する。より好ましくは、0.4～0.6の範囲である。
- [0047] CeO_2 と TiO_2 は主に紫外線の吸収作用効果を有する。しかし、両者の紫外線の吸収作用に対する影響はそれぞれ異なり、色調にも違いを発生させる。このため、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ の範囲を定めることが好ましい。重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が0.7未満では、紫外線吸収作用の不足といった問題が発生する。一方、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が1.3を越えると、他の着色原料との関係でガラスの色調

が黄色みを帯びてくるといった問題が発生する。より好ましくは、0.8～1.2の範囲、さらに好ましくは0.85～1.15の範囲である。

[0048] また、5mm厚で、A光源による可視光線透過率(T_v)が67%以上であることが好ましい。67%未満では、ガラスの大きな特徴の一つである透視性能に問題が発生することがあるからである。特に自動車のフロント窓ガラスにおいてガラスの透視性、特に日暮れ、夜間あるいは雨降りなどに際し、物体の識別性の低下が発現しやすくなるので、より好ましくは70%以上である。ここで、可視光線領域とは、380～780nmの波長域をさす。

[0049] 日射透過率(T_s)が48%以下である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましい。48%を越すと、例えば冷房負荷が増大し、地球の温暖化現象や環境問題に逆行することになる。すなわち、48%を超えると、冷房負荷の増大あるいは車内・室内での居住性を向上する効果の実感が少なくなり、特に真夏等では不快感を解消することが難しくなる。このため、省エネルギー効果を十分に得ることができなくなる。

[0050] さらに、 D_{65} 光源による主波長(D)が510～560nm、刺激純度(Pe)が10%以下である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましい。この主波長(D)と刺激純度(Pe)は紫外線赤外線吸収緑色系ガラスの色合いを定めるのに役に立つ。色調としては、 D_{65} 光源による主波長(D)が510～560nmにあることが好ましい。 D_{65} 光源による主波長(D)が510nmよりも短い領域にあると、緑色の色調が甘くいわゆる青みがかかった色となり、「深い緑色」を好む市場ニーズに合致しないことになる。一方、 D_{65} 光源による主波長(D)が560nmを越すと、黄色あるいはアンバー色が増し、これも「深い緑色」を好む市場ニーズに合致しない。より好ましくは、520～540nmの範囲である。一方、刺激純度(Pe)が10%を越えると、強くなり過ぎ、「上品な」色合いを好む最近の市場ニーズに合致しないことになる。

[0051] さらに、着色成分として重量%表示で、 Cr_2O_3 を5～50ppm含むことが好ましい。5ppm未満ではガラスの色調が黄色みを帯びた色調になるという問題が発生する。一方、30ppmを越えると、可視光線透過率が低くなりすぎるという問題が発生する。より好ましくは、10～25ppmの範囲である。

[0052] MnO は必須ではないが、200ppm以下で添加するのが好ましい。 MnO は、還元

作用の効果があるためである。しかし、200ppmを越えると、還元作用が強くなりすぎアンバーが発生し易くなるという問題が発生するので好ましくない。

[0053] 第1のガラスにおいて、SnOは必須ではないが、1.0%以下で添加してもよい。SnOは、還元作用の効果があるためである。しかし、1.0%を越えると、還元作用が強くなりすぎアンバーが出やすくなる、ガラスの色調が青みの強い色調となってしまう等の問題が発生するので好ましくない。

[0054] なお、本発明の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを製造するに当たり、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 、 FeO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 SnO 等の着色成分を含むフリットガラスまたはカレット等を使用しても良い。これらの成分の量的調整が安定し易く、また FeO のガラス中への取り込みも容易となり、実窯の操業条件等を大きく変えることもなく、ガラスの酸化還元状態を安定させて操業することができる。上述の着色成分の添加に際し、微量原料として炭素、Znの金属粉または酸化物等を用いることもできる。例えば、芒硝(Na_2SO_4)等による清澄作用効果を助けながら、色調の確保を行う場合等に有効である。さらに場合によっては、ガラス窯の調整域の雰囲気において、窒素ガスあるいはその混合ガスまたは燃焼排ガスを導入することも安定化につながることもある。

[0055] なお、本発明の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスは易強化ガラス組成物をも含むものであって、特に板厚が約1.5〜3.5mm程度の薄板ガラスで、平板または曲げ板として強度アップ、半強化、強化品に対し有効であり、特に自動車・鉄道車両等の窓ガラスとして用いることができる。また、単板ガラス、合せガラス、積層ガラスあるいは複層ガラス等として、板厚が1mm前後の薄板ガラスから25mm前後の厚板ガラスまで建築用窓材としても使うことができる。

[0056] 以下の実施例は本発明を例証するものである。特に、以下の実施例1-1-1-5は本発明の第1ガラスに対応し、実施例2-1-2-5は本発明の第2ガラスに対応する。ただし、上述したとおり、第2ガラスは第1ガラスの1例であるので、実施例2-1-2-5が第1ガラスにも対応することは言うまでもない。

(実施例1-1)

[0057] ガラス原料として、珪砂、長石、ソーダ灰、ドロマイト、石灰石、芒硝、ベンガラ、酸化チタン、炭酸セリウムを用いた。さらに、イルメナイト、カーボン、スラグの他、 Al_2O_3 、F

e_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CeO_2 、 TiO_2 の化学試薬等も併せて用いた。これらを用い、所期のガラス組成を目標組成として予め定め、秤量調合した。なお、原料バッチとして、芒硝／(珪砂＋長石)を約1%前後程度、カレットを約50%程度とした。

[0058] 該調合原料をルツボに入れ、約1450℃前後に保持した実窯(例えば投入口横側壁部、コンディショニング部側壁部)または窒素ガスあるいは該ガスを含む混合ガス等を用いながら実窯と同様にした電気炉中で約3～4時間程度溶融しガラス化して、さらに均質化および清澄のため、1420～1430℃で約2時間保持した後、型に流し出しガラスブロックとして大きさ100mm×100mmで厚み約3.5mmのガラス板として切り出し、またはガラスを板状に流し出し大きさ100mm×100mmで厚さ約3.5mmとし、その後研削研磨して各試料を得た。

[0059] この試料について、ガラス成分組成(重量%)としてはJIS R-3101に基づく湿式分析法等で行い、光学特性については日立製作所製340型自記分光光度計とJIS Z-8722、JIS R-3106、ISO/DIS 9050にて測定した。

[0060] ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 70.1%、 Al_2O_3 1.8%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.42%、 CeO_2 1.1%、 TiO_2 1.1%、 Cr_2O_3 17ppm。なお、 FeO は0.21%、重量比表示での FeO/Fe_2O_3 は0.5、重量比表示での CeO_2/TiO_2 は1.0、 $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + SO_3 + CeO_2 + TiO_2 + Cr_2O_3 + MnO$ の総和は99.9%、 $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$ は72.8%、 $CaO + MgO$ は11.8%、 $Na_2O + K_2O$ は13.5%であった。

[0061] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が4.6%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が78%、1100nm波長透過率(T_{1100})が10%、A光源による可視光線透過率(T_V)が68%、日射透過率(T_s)が36%、D₆₅光源による主波長(D)が535nm、刺激純度(Pe)が5%であった。なお、波長に対する透過率の5mm厚に換算した測定結果を図1に示す。紫外線及び赤外線領域の透過率は低く、紫外線吸収及び赤外線吸収の特性を有していることが分かる。

(実施例1-2)

- [0062] 実施例1-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更した検討を続けた。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 70.2%、 Al_2O_3 1.8%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.7%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.32%、 CeO_2 1.0%、 TiO_2 1.0%、 Cr_2O_3 13ppm。なお、 FeO は0.15%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.47、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.0、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.8%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は73.0%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.8%であった。

- [0063] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が8.5%、350nm波長透過率(T_{350})が1%、550nm波長透過率(T_{550})が79%、1100nm波長透過率(T_{1100})が21%、A光源による可視光線透過率(T_v)が75%、日射透過率(T_s)が46%、 D_{65} 光源による主波長(D)が543nm、刺激純度(Pe)が4%であった。

(実施例1-3)

- [0064] 実施例1-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更した検討を続けた。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 69.5%、 Al_2O_3 1.6%、 CaO 8.0%、 MgO 3.7%、 Na_2O 12.4%、 K_2O 1.0%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.32%、 CeO_2 1.4%、 TiO_2 1.9%、 Cr_2O_3 7ppm、 MnO 180ppm、 SnO_2 0.2%のガラスを得た。なお、 FeO は0.135%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.42、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は0.7、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は73.0%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.7%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.4%であった。

- [0065] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が4.4%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が76%、1100nm波長透過率(T_{1100})が20%、A光源による可視光線透過率(T_v)が73%、日射透過率(T_s)が46%、 D_{65} 光源による主波長(D)が550nm、刺激純度(Pe)が3%であった。

(実施例1-4)

- [0066] 実施例1-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更した検討を続けた。

その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 70.3%、 Al_2O_3 1.7%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.45%、 CeO_2 1.0%、 TiO_2 1.0%、 Cr_2O_3 20ppm、 MnO 80ppm、 SnO_2 0.2%のガラスを得た。なお、 FeO は0.158%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.30、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.0、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.8%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は73.0%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

- [0067] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が4.0%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が72%、1100nm波長透過率(T_{1100})が8%、A光源による可視光線透過率(T_v)が67%、日射透過率(T_s)が34%、 D_{65} 光源による主波長(D)が535nm、刺激純度(Pe)が5%であった。
(実施例1-5)

- [0068] 実施例1-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更した検討を続けた。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 69.3%、 Al_2O_3 1.6%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.38%、 CeO_2 1.8%、 TiO_2 1.4%、 Cr_2O_3 25ppm、 MnO 80ppm、なお、 FeO は0.200%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.53、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.3、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.3%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

- [0069] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が3.5%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が70%、1100nm波長透過率(T_{1100})が13%、A光源による可視光線透過率(T_v)が76%、日射透過率(T_s)が45%、 D_{65} 光源による主波長(D)が550nm、刺激純度(Pe)が5%であった。

- [0070] (比較例1-1)

実施例1-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。

その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 71.2%、 Al_2O_3 1.9%、 CaO 8.3%、 MgO 3.7%、 Na_2O 13.0%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.2%、全 Fe_2O_3 0.62%、 TiO_2 1.0%、 Cr_2O_3 20ppm、 MnO 80ppm、 SnO_2 0.2%のガラスを得た。なお、 FeO は0.158%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.30、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.0、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.8%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は73.0%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

SiO_2 0.1%、 CoO 7ppmであった。なお、 FeO は0.12%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.19、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は0、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は73.2%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は12.0%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.9%であった。

[0071] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が25%、350nm波長透過率(T_{350})が20%、550nm波長透過率(T_{550})が79%、1100nm波長透過率(T_{1100})が24%、A光源による可視光線透過率(T_v)が76%、日射透過率(T_s)が50%、D₆₅光源による主波長(D)が500nm、刺激純度(Pe)が3%であった。なお、波長に対する透過率の5mm厚に換算した測定結果を実施例1の結果と併せて図1に示す。緑色系ガラスではあるが、紫外線及び赤外線透過率が高く、実施例1-1の紫外線赤外線吸収ガラスとはその特性が異なっている。

[0072] (比較例1-2)

実施例1-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。

その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 70.1%、 Al_2O_3 1.6%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.62%、 CeO_2 0.7%、 TiO_2 0.5%、 Cr_2O_3 55ppm、 MnO 220ppmであった。なお、 FeO は0.15%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.25、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.4、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は98.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.2%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

[0073] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が10%、350nm波長透過率(T_{350})が2.2%、550nm波長透過率(T_{550})が65%、1100nm波長透過率(T_{1100})が18%、A光源による可視光線透過率(T_v)が73%、日射透過率(T_s)が45%、D₆₅光源による主波長(D)が506nm、刺激純度(Pe)が3%であった。

[0074] (比較例1-3)

実施例1-2とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。

その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 68.5%、 Al_2O_3 1.8%、 CaO 8.2%

、MgO 3.6%、Na₂O 12.7%、K₂O 0.9%、SO₃ 0.1%、全Fe₂O₃ 0.32%、CeO₂ 0.80%、TiO₂ 3.0%、Cr₂O₃ 20ppm、MnO ppm、なお、FeOは0.08%、重量比表示でのFeO/Fe₂O₃は0.25、重量比表示でのCeO₂/TiO₂は0.27、SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+CaO+MgO+Na₂O+K₂O+SO₃+CeO₂+TiO₂+Cr₂O₃+MnOの総和は99.9%、SiO₂+Al₂O₃+TiO₂は73.3%、CaO+MgOは11.8%、Na₂O+K₂Oは13.6%であった。

[0075] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が4.2%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が83%、1100nm波長透過率(T_{1100})が30%、A光源による可視光線透過率(T_v)が79%、日射透過率(T_s)が53%、D₆₅光源による主波長(D)が595nm、刺激純度(Pe)が6%であった。

[0076] (比較例1-4)

実施例1-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。その結果、ガラス組成は重量表示で、SiO₂ 70.1%、Al₂O₃ 1.8%、CaO 8.2%、MgO 3.6%、Na₂O 12.6%、K₂O 0.9%、SO₃ 0.1%、全Fe₂O₃ 0.42%、CeO₂ 0.5%、TiO₂ 0.5%のガラスを得た。なお、FeOは0.21%、重量比表示でのFeO/Fe₂O₃は0.5、重量比表示でのCeO₂/TiO₂は1.0、SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+CaO+MgO+Na₂O+K₂O+SO₃+CeO₂+TiO₂+Cr₂O₃+MnOの総和は98.7%、SiO₂+Al₂O₃+TiO₂は72.4%、CaO+MgOは11.8%、Na₂O+K₂Oは13.5%であった。

[0077] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が15.0%、350nm波長透過率(T_{350})が3.0%、550nm波長透過率(T_{550})が75%、1100nm波長透過率(T_{1100})が12%、A光源による可視光線透過率(T_v)が72%、日射透過率(T_s)が25%、D₆₅光源による主波長(D)が500nm、刺激純度(Pe)が10%であった。

[0078] (比較例1-5)

実施例1-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料とともに母組成を一部変更した。その結果、組成が重量表示で、SiO₂ 69.4%、Al₂O₃ 1.6%、CaO 8.2%、MgO 3.6%、Na₂O 12.6%、K₂O 0.9%、SO₃ 0.1%、全Fe₂O₃ 0.28%、CeO₂ 2.2%、TiO₂ 1.0%、Cr₂O₃ 17ppm、ZnO 2.2%のガラスを

得た。なお、FeOは0.13%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.46、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は2.2、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.0%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

- [0079] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が2.5%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が78%、1100nm波長透過率(T_{1100})が35%、A光源による可視光線透過率(T_v)が78%、日射透過率(T_s)が55%、D₆₅光源による主波長(D)が595nm、刺激純度(Pe)が11%であった。
(実施例2-1)

- [0080] ガラス原料として、珪砂、長石、ソーダ灰、ドロマイト、石灰石、芒硝、ベンガラ、酸化チタン、炭酸セリウムを用いた。さらに、イルメナイト、スラグの他、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CeO_2 、 TiO_2 、 SnO の化学試薬等も併せて用いた。これらを用い、所期のガラス組成を目標組成として予め定め、秤量調合した。なお、原料バッチとして、芒硝/(珪砂+長石)を約1%前後程度、カレットを約50%程度とした。

- [0081] 該調合原料を使用して、実施例1-1の工程と同じ工程を行った。できた試料に対して、実施例1-1の分析と同じ分析を行った。

- [0082] ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 69.9%、 Al_2O_3 1.7%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.7%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.38%、 CeO_2 1.0%、 TiO_2 1.0%、 SnO 0.5%、 Cr_2O_3 17ppmのガラスであった。なお、FeOは0.17%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.5、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.0、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.6%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.6%であった。

- [0083] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が6.0%、350nm波長透過率(T_{350})が0.7%、550nm波長透過率(T_{550})が75%、1100nm波長透過率(T_{1100})が17%、A光源による可視光線透過率(T_v)が71%、日射透過率(T_s)が41%、D₆₅光源による主波長(D)が525nm、刺激純度(Pe)が4%であった。なお

、波長に対する透過率の測定結果を図1に示す。紫外線及び赤外線領域の透過率が低く、紫外線吸収及び赤外線吸収の特性を有していることが分かる。

(実施例2-2)

[0084] 実施例2-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更して検討した。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 69.7%、 Al_2O_3 1.6%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.47%、 CeO_2 1.0%、 TiO_2 1.0%、 SnO 0.6%、 Cr_2O_3 13ppmのガラスを得た。なお、 FeO は0.19%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.40、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.0、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.5%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

[0085] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が4.5%、350nm波長透過率(T_{350})が0.3%、550nm波長透過率(T_{550})が73%、1100nm波長透過率(T_{1100})が13%、A光源による可視光線透過率(T_v)が71%、日射透過率(T_s)が37%、 D_{65} 光源による主波長(D)が530nm、刺激純度(Pe)が4%であった。

(実施例2-3)

[0086] 実施例2-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更して検討を続けた。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 69.6%、 Al_2O_3 1.6%、 CaO 8.0%、 MgO 3.7%、 Na_2O 12.4%、 K_2O 1.0%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.32%、 CeO_2 1.2%、 TiO_2 1.5%、 SnO 0.4%、 Cr_2O_3 7ppm、 MnO 180ppmのガラスを得た。なお、 FeO は0.135%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.47、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は0.8、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.8%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.7%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.7%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.4%であった。

[0087] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が4.4%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が76%、1100nm波長透過率(T_{1100})が23%、A光源による可視光線透過率(T_v)が72%、日射透過率(T_s)が45%、 D_{65} 光源による主波長(D)が535nm、刺激純度(Pe)が3%であった。

(実施例2-4)

[0088] 実施例2-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更して検討を続けた。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 70.1%、 Al_2O_3 1.7%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.45%、 CeO_2 1.0%、 TiO_2 1.0%、 SnO 0.2%、 Cr_2O_3 15ppm、 MnO 184ppmのガラスを得た。なお、 FeO は0.158%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.30、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.0、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.8%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

[0089] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が5.1%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が76%、1100nm波長透過率(T_{1100})が24%、A光源による可視光線透過率(T_{V})が72%、日射透過率(T_{S})が47%、 D_{65} 光源による主波長(D)が550nm、刺激純度(Pe)が5%であった。

(実施例2-5)

[0090] 実施例2-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更して検討を続けた。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 69.6%、 Al_2O_3 1.6%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.38%、 CeO_2 1.5%、 TiO_2 1.2%、 SnO 0.3%、 Cr_2O_3 16ppm、 MnO 180ppmのガラスを得た。なお、 FeO は0.13%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.35、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.3、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.4%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

[0091] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が4.2%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が77%、1100nm波長透過率(T_{1100})が25%、A光源による可視光線透過率(T_{V})が73%、日射透過率(T_{S})が47%、 D_{65} 光源による主波長(D)が550nm、刺激純度(Pe)が5%であった。

[0092] (比較例2-1)

実施例1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。そ

の結果、重量表示で、 SiO_2 71.1%、 Al_2O_3 1.9%、 CaO 8.3%、 MgO 3.6%、 Na_2O 13.0%、 K_2O 0.8%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.54%、 TiO_2 0.1%、 Cr_2O_3 17ppmのガラスを得た。なお、 FeO は0.13%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.26、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は0、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は73.1%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.9%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.8%であった。

[0093] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が29%、350nm波長透過率(T_{350})が20%、550nm波長透過率(T_{550})が79%、1100nm波長透過率(T_{1100})が27%、A光源による可視光線透過率(T_v)が76%、日射透過率(T_s)が52%、 D_{65} 光源による主波長(D)が500nm、刺激純度(Pe)が3%であった。なお、波長に対する透過率の測定結果を実施例1の結果と併せて図1に示す。緑色系ガラスではあるが、紫外線及び赤外線透過率が高く、実施例1の紫外線赤外線吸収ガラスとはその特性が異なっている。

[0094] (比較例2-2)

実施例2-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。

その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 70.1%、 Al_2O_3 1.6%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.62%、 CeO_2 0.7%、 TiO_2 0.6%、 SnO 0.9%、 Cr_2O_3 35ppm、 MnO 220ppmであった。なお、 FeO は0.30%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.53、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.2、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は98.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.2%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

[0095] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が10%、350nm波長透過率(T_{350})が2.2%、550nm波長透過率(T_{550})が65%、1100nm波長透過率(T_{1100})が6%、A光源による可視光線透過率(T_v)が60%、日射透過率(T_s)が31%、 D_{65} 光源による主波長(D)が506nm、刺激純度(Pe)が5%であった。

[0096] (比較例2-3)

実施例2-2とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。

その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 68.5%、 Al_2O_3 1.8%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.7%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.25%、 CeO_2 0.9%、 TiO_2 1.8%、 SnO 0.9%、 Cr_2O_3 35ppm、 MnO 180ppmのガラスを得た。なお、 FeO は0.10%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.46、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は0.5、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は73.3%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.6%であった。

[0097] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が6.1%、350nm波長透過率(T_{350})が0.3%、550nm波長透過率(T_{550})が70%、1100nm波長透過率(T_{1100})が29%、A光源による可視光線透過率(T_v)が66%、日射透過率(T_s)が54%、 D_{65} 光源による主波長(D)が540nm、刺激純度(Pe)が5%であった。

[0098] (比較例2-4)

実施例2-1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 70.1%、 Al_2O_3 1.8%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.63%、 CeO_2 1.8%、 TiO_2 0.9%、 SnO 0.9%のガラスを得た。なお、 FeO は0.20%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.35、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は2.0、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の総和は98.7%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は72.4%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は13.5%であった。

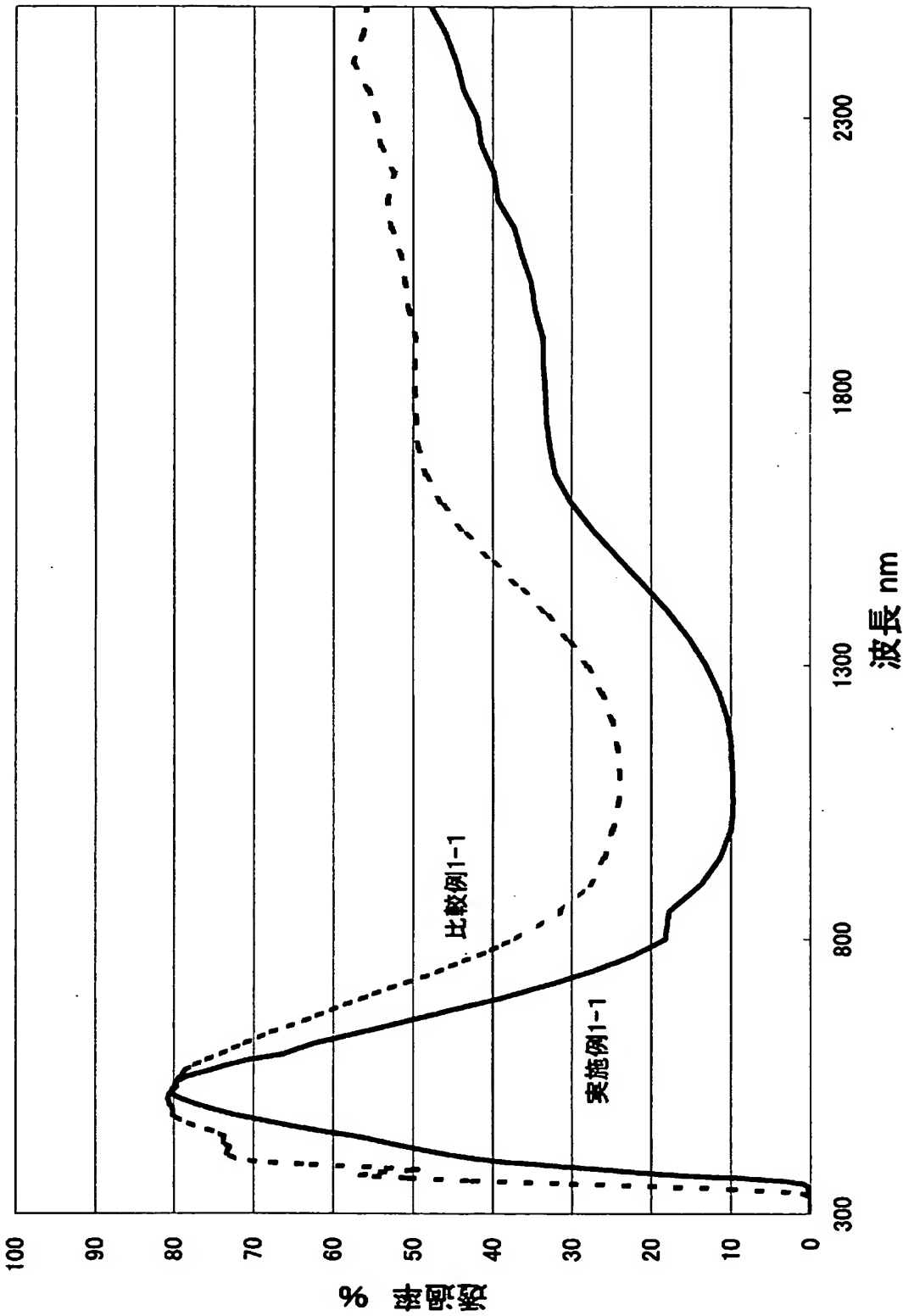
[0099] また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{uv})が3%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が64%、1100nm波長透過率(T_{1100})が13%、A光源による可視光線透過率(T_v)が59%、日射透過率(T_s)が38%、 D_{65} 光源による主波長(D)が530nm、刺激純度(Pe)が7%であった。

請求の範囲

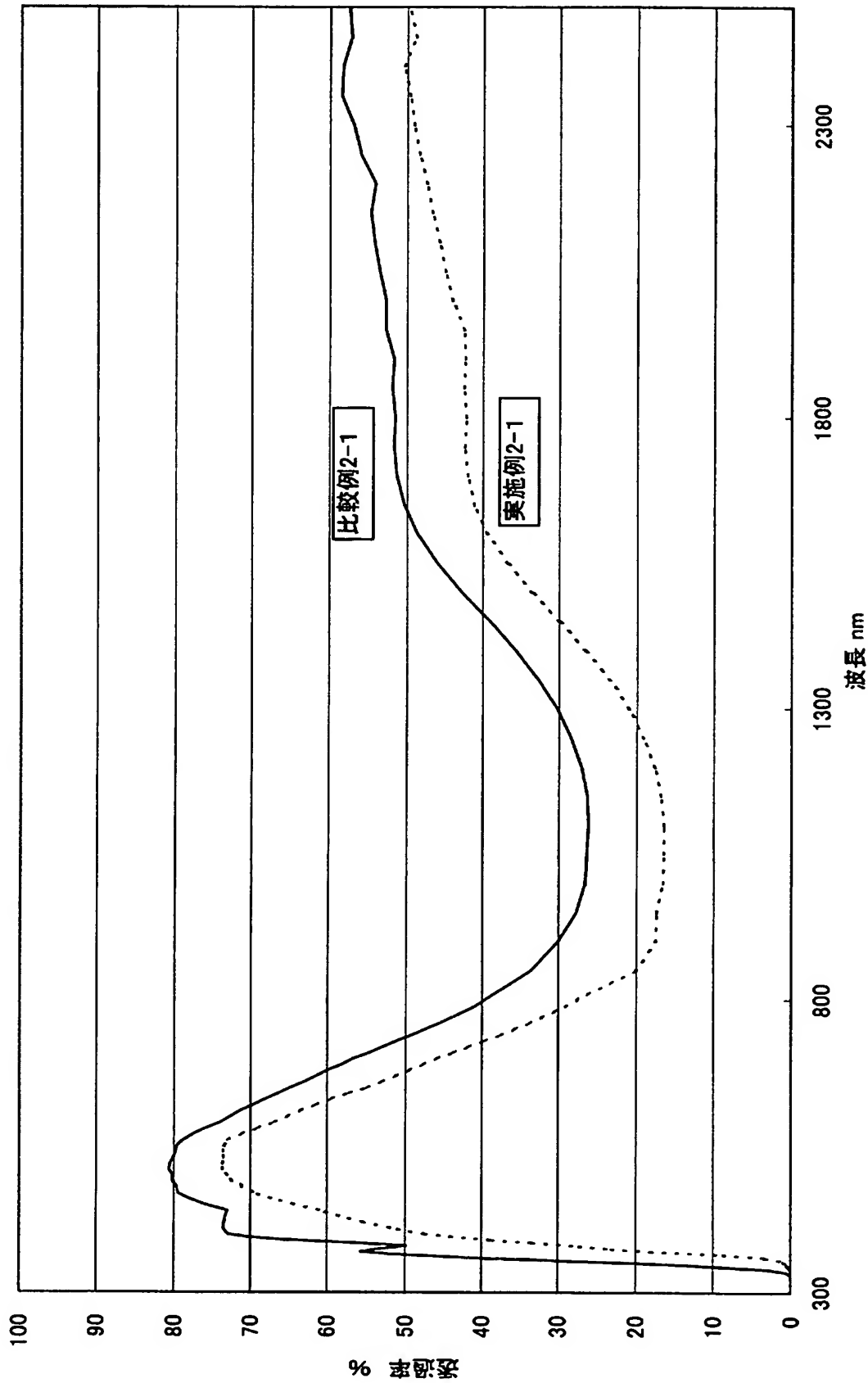
- [1] ソーダ石灰シリカ系ガラスにおいて、重量%表示で、全 Fe_2O_3 0.3～0.5%、 CeO_2 0.8～2.0%、 TiO_2 0.8～2.0%、 FeO 0.10～0.25%の着色成分を少なくとも含み、かつ該ガラスが5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が9%以下ならびに350nm波長透過率(T_{350})が1%以下、550nm波長透過率(T_{550})が70%以上、1100nm波長透過率(T_{1100})が25%以下であることを特徴とする紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。
- [2] 前記ガラスの着色成分以外は、重量%表示で SiO_2 67～75%、 Al_2O_3 0.5～3.0%、 CaO 7.0～11.0%、 MgO 2.0～4.2%、 Na_2O 12～16%、 K_2O 0.5～3.0%、 SO_3 0.05～0.3%から成り、これら成分と前記着色成分の総和が98%以上であって、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 70～76%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 10～15%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 13～17%であることを特徴とする請求項1に記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。
- [3] 重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.3～0.6、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が0.7～1.3であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。
- [4] 5mm厚で、A光源による可視光線透過率(T_v)が67%以上、日射透過率(T_s)が48%以下、 D_{65} 光源による主波長(D)が510～560nm、刺激純度(Pe)が10%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。
- [5] 着色成分として重量%表示で、 Cr_2O_3 5～50ppm、 MnO 0～200ppm、 SnO 0～1.0%含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。
- [6] CeO_2 が0.8～1.5%、 TiO_2 が0.8～1.5%という量であって、着色成分として重量%表示で、さらに SnO 0.1～0.7%を少なくとも含むことを特徴とする請求項1に記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。
- [7] 前記ガラスの着色成分以外は、重量%表示で SiO_2 67～75%、 Al_2O_3 0.5～3.0%、 CaO 7.0～11.0%、 MgO 2.0～4.2%、 Na_2O 12～16%、 K_2O 0.5～

3. 0%、 SO_3 0.05～0.3%から成り、これら成分と前記着色成分の総和が98%以上であって、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 70～76%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 10～15%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 13～17%であることを特徴とする請求項6に記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。
- [8] 重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.3～0.6、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が0.7～1.3であることを特徴とする請求項6又は請求項7に記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。
- [9] 5mm厚で、A光源による可視光線透過率(T_v)が67%以上、日射透過率(T_s)が48%以下、 D_{65} 光源による主波長(D)が510～560nm、刺激純度(Pe)が10%以下であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。
- [10] 着色成分として重量表示で、 Cr_2O_3 5～30ppm、 MnO 0～200ppm含むことを特徴とする請求項6乃至9のいずれかに記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C03C4/08, 3/095

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C03C4/08, 3/095

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-208254 A (Central Glass Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims; Par Nos. [0023] to [0025], [0028] (Family: none)	1-10
A	JP 9-208251 A (Central Glass Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims; Par Nos. [0023], [0024], [0034] to [0038] (Family: none)	1-10
A	JP 10-297934 A (Central Glass Co., Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims; Par Nos. [0012], [0013] (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2004 (03.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C03C4/08, 3/095

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C03C4/08, 3/095

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-208254 A (セントラル硝子株式会社) 1997. 08. 12, 特許請求の範囲, 【0023】-【0025】段落, 【0028】段落 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 9-208251 A (セントラル硝子株式会社) 1997. 08. 12, 特許請求の範囲, 【0023】段落, 【0024】段落, 【0034】-【0038】段落 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 12. 2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4 T

3 2 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-297934 A (セントラル硝子株式会社) 1998. 11. 10, 特許請求の範囲, 【0012】段落, 【0013】段落 (ファミリーなし)	1-10